

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-053831

(43)Date of publication of application : 28.02.1995

(51)Int.Cl.

C08L 51/00

C08L 75/04

(21)Application number : 05-200725

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEM CORP

(22)Date of filing : 12.08.1993

(72)Inventor : BABA MITSUSHIGE
KITAGAWA SADA0

(54) THERMOPLASTIC ELASTOMER COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a new thermoplastic elastomer having good mechanical strength and cold resistance while keeping heat-resistance and oil resistance.

CONSTITUTION: This thermoplastic elastomer composition contains 10-90 pts.wt. of the component A and 90-10 pts.wt. of the component B described below (A+B is 100 pts.wt.). The component A; a thermoplastic elastomer containing 55-97 pts.wt. of a crosslinked acrylic rubber having a glass transition temperature of $\leq 0^{\circ}$ C and 45-3 pts.wt. of a copolymer of a methacrylic acid ester and a maleimide and having a glass-transition temperature of $\geq 110^{\circ}$ C (the sum of both components is 100 pts.wt.); the component B; a thermoplastic polyurethane elastomer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-53831

(43) 公開日 平成7年(1995)2月28日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 51/00	L K S			
75/04	N G G			

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平5-200725

(22) 出願日 平成5年(1993)8月12日

(71) 出願人 000006057

三菱油化株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 馬 場 光 重

三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社四日市総合研究所内

(72) 発明者 北 川 貞 雄

三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社四日市総合研究所内

(74) 代理人 弁理士 佐藤 一雄 (外2名)

(54) 【発明の名称】 熱可塑性エラストマー組成物

(57) 【要約】

【目的】 耐熱性と耐油性を保ちながら、良好な機械的強度および耐寒性を兼ね備えた新しい熱可塑性エラストマーの提供。

【構成】 下記の成分 (a) 10~90重量部および成分

(b) 90~10重量部 (ただし、両成分の合計を 100重量部とする) を含んでなる熱可塑性エラストマー組成物。

成分 (a) : ガラス転移温度が 0℃以下である架橋アクリルゴム55~97重量部、およびガラス転移温度が 110℃以上であるメタクリル酸エステルとマレイミド類との共重合体45~3重量部 (ただし、両成分の合計を100重量部とする)、を含んでなる熱可塑性エラストマー

成分 (b) 熱可塑性ポリウレタンエラストマー

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記の成分 (a) 10~90重量部および成分 (b) 90~10重量部 (ただし、両成分の合計を 100重量部とする) を含んでなる熱可塑性エラストマー組成物。
成分 (a) : ガラス転移温度が 0℃以下である架橋アクリルゴム 55~97重量部、およびガラス転移温度が 110℃以上であるメタクリル酸エステルとマレイミド類との共重合体 45~ 3重量部 (ただし、両成分の合計を 100重量部とする) 、を含んでなる熱可塑性エラストマー
成分 (b) 熱可塑性ポリウレタンエラストマー

【請求項 2】 成分 (a) の熱可塑性エラストマーが下記の工程によって製造したものである、請求項 1 に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

(1) 分子中にエチレン性不飽和結合を複数個有する多官能性単量体の共存下に、水を媒質とする乳化重合法によりアクリル酸エステルを重合させて架橋アクリルゴムラテックスを形成させる工程、と、(2) 工程 (1) によって得られた架橋アクリルゴムラテックスの存在下にメタクリル酸エステルとマレイミド類との共重合を行う工程、の少なくとも二つの重合工程からなり、(3) 工程 (1) での架橋アクリルゴムラテックスの製造を、第一のラジカル開始剤添加によって重合を開始し、モノマーの転化率が 90% 以上に到達した時点で、第一のラジカル開始剤と同種あるいは異種の、第二のラジカル開始剤を一括あるいは 2 回以上に分割して、添加することによって重合を継続する。

【発明の詳細な説明】

【0001】 【発明の背景】

【産業上の利用分野】 本発明は、架橋アクリルゴム成分およびメタクリル酸エステルとマレイミド類との共重合体樹脂成分からなる耐熱性と耐油性に優れ、かつ圧縮永久歪にも優れた熱可塑性エラストマーと、機械的強度、耐摩耗性および耐寒性に優れた熱可塑性ポリウレタンエラストマーとの、双方の長所を備えた新規な熱可塑性エラストマー組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 熱可塑性エラストマーは、使用温度範囲内ではゴム弾性を示すが、いわゆる加硫ゴムとは異って、高温においては溶融成形が可能な高分子素材である。すなわち、熱可塑性エラストマーは、加硫ゴムと熱可塑性樹脂の双方の性質を備えており、その特徴を生かして近年著しく需要が増大したため、大量に生産されるようになった。

【0003】 このような熱可塑性エラストマーは、各種のものが市販されており、一般にその化学構造もしくは構成成分に基づいて、オレフィン系、スチレン系、塩化ビニル系、ウレタン系、エステル系およびアミド系などに分類されている。

【0004】 このような熱可塑性エラストマーは加硫ゴムに比較してトータルコストが安価なことから、市場に

て高温でしかも油脂類と接触する恐れのあるところに使用されてきた加硫ゴム製品等に代えて使用したいという要請がある。

【0005】 しかしながら、従来の熱可塑性エラストマーは耐熱性はある程度備えているが、耐油性に乏しかったり (例えばオレフィン系)、耐油性に優れているが耐熱性に乏しかったり (例えば、塩化ビニル系、ウレタン系)、あるいは、硬い性質を示す組成の領域のものは耐油性および耐熱性に優れているが、加硫ゴムのな柔らかい性質を示す組成の領域のものは耐油性や耐熱性が著しく低下してしまう (例えばエステル系やアミド系) などの問題があって、上記要請に応えることができなかった。

【0006】 一方、本発明者らは、耐熱性と耐油性を兼ね備えた架橋アクリルゴム成分およびメタクリル酸エステルとマレイミド類との共重合体成分とからなる熱可塑性エラストマー (特開平 3-244609 号公報)、並びに架橋アクリルゴム粒子製造工程と該粒子の存在下にメタクリル酸エステルとマレイミド類との共重合体を製造することを骨子とする該熱可塑性エラストマーの製造法 (特開平 3-244609 号、同 3-244610 号および同 4-1217 号各公報) について提案してきた。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、これらの提案においては、目的とする耐熱性と耐油性を兼ね備えた熱可塑性エラストマーを製造することはできるものの、機械的強度および耐寒性に関してはさらなる改良が望ましいことがわかった。

【0008】 このような状況から、油脂類と接触するおそれがある所に使用されてきた加硫ゴム製品の代替品として、耐熱性と耐油性を保ちながら、良好な機械的強度および耐寒性を兼ね備えた新しい熱可塑性エラストマーが提供されることが望まれていた。

【0009】

【課題を解決するための手段】

【発明の概要】 本発明は、特定の熱可塑性エラストマー組成物を用いることによって、アクリルゴムが有する高い耐熱老化温度と良好な耐油性、およびメタクリル酸エステルとマレイミド類との共重合体が有する高い耐熱老化温度および優れた耐油性を兼ね備え、しかも良好な機械的強度および耐寒性を兼ね備えた熱可塑性エラストマーを製造できるとの知見、に基づいて得られたものである。

【0010】 <要旨> すなわち、本発明による熱可塑性エラストマー組成物は、下記の成分 (a) 10~90重量部および成分 (b) 90~10重量部 (ただし、両成分の合計を 100重量部とする) の溶融混合物である。

成分 (a) : ガラス転移温度が 0℃以下である架橋アクリルゴム 55~97重量部、およびガラス転移温度が 110℃以上であるメタクリル酸エステルとマレイミド類との共

重合体45～3重量部（ただし、両成分の合計を100重量部とする）、を含んでなる熱可塑性エラストマー

成分（b）：熱可塑性ポリウレタンエラストマー

【0011】<効果>本発明による熱可塑性エラストマー組成物は、成分（a）の欠点と、成分（b）の欠点とを補い合い、同時に双方の長所を兼ね備えたものであり、耐熱性、耐油性、圧縮永久歪、引張強度、引張伸び、および耐寒性に優れている。すなわち、加硫ゴムの代用品として従来の熱可塑性エラストマー組成物が使用できなかった部分、例えば、油脂と接触するおそれのある箇所、にも使用することができるため、各種の自動車部品または電気電子部品など、広い用途に使用することができる。

【0012】〔発明の具体的説明〕本発明による熱可塑性エラストマー組成物は、熱可塑性エラストマー（成分（a））と熱可塑性ポリウレタンエラストマー（成分（b））を含んでなるものである。そして、本発明によれば、成分（a）は架橋アクリルゴムと、メタクリル酸エステルとマレイミド類との共重合体とからなる。

【0013】〔1〕成分（a）／熱可塑性エラストマー成分（a）の熱可塑性エラストマーは架橋アクリルゴムとメタクリル酸エステルマレイミド類共重合体を含んでなる。

【0014】1）架橋アクリルゴム

架橋アクリルゴムは本発明で成分（a）の主成分をなすものであり、またこれは本発明による熱可塑性エラストマー組成物に、成分（b）（詳細後記）と共にエラストマーとしての性質を与えるべく、この架橋アクリルゴムはガラス転移温度が0℃以下、好ましくは-10～-70℃、のものである。

【0015】ガラス転移温度は周知のものであって、具体的には後記した方法によって測定したものを本発明では意味する。

【0016】なお本発明での成分（a）としての架橋アクリルゴムは、ゲル分率が70%以上、好ましくは80%以上、さらに好ましくは90～100%程度、のものが好ましい。ここで、「ゲル分率」は、沸騰メチルエチルケトン不溶部の百分率を意味し、具体的には後記した方法によって測定したものである。

【0017】成分（a）中では、架橋アクリルゴムは主要なソフトセグメントを形成して、成分（a）にエラストマーとしての性質を付与している。

【0018】（1）アクリル酸エステル

本発明に用いる成分（a）の熱可塑性エラストマーの主要部をなす架橋アクリルゴムはその弾性を主としてアクリル酸エステル成分に負うものであって、先ず、そのアクリル酸エステルは、具体的にはアクリル酸と炭素数が1～16、好ましくは2～10、特に好ましくは2～8、のアルカノール成分とのエステルである。この「アルカノール」は、アクリル酸と結合してエステル結合を形成す

る水酸基の他に、さらに水酸基、エーテル基（環状エーテルを包含するものとする）、低級アルコキシ基、シアノ基、ハロゲン原子、その他の置換基を有するものを包含するものとする。

【0019】このようなアクリル酸エステルの好ましい具体例としては、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸i-プロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸i-ブチル、アクリル酸n-アミル、アクリル酸n-ヘキシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸n-ドデシル、アクリル酸2-メトキシエチル、アクリル酸2-エトキシエチル、アクリル酸2-メトキシプロピル、アクリル酸3-メトキシプロピル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、アクリル酸2-クロロエチル、アクリル酸2-シアノエチルおよびアクリル酸グリシジル、などを挙げることができる。これらアクリル酸エステルの中で特に好ましいものは、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸n-アミル、アクリル酸2-メトキシエチル、アクリル酸2-エトキシエチル、およびアクリル酸2-シアノエチル、である。これらは単独で用いても、2種以上併用してもよい。

【0020】成分（a）用の「アクリルゴム」は、そのゴム弾性を主としてアクリル酸エステル成分に負うものである限り、そして架橋構造をとらせうるものである限り、アクリル酸エステルの共重合体であってもよい。その場合の共単量体としては、これらのアクリル酸エステルと共重合可能な単量体、例えば、エチレン、C1～C4程度のα-オレフィン、2-クロロエチルビニルエーテル、アリルグリシジルエーテル、エチリデンノルボルネン、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、グリシジルメタクリレート、スチレンまたは核および（または）側鎖置換スチレン（置換基は低級アルキル、ハロゲン原子その他）、アクリロニトリルなどがあり、本発明の効果を著しく損なわない範囲、好ましくは10重量%（架橋アクリルゴム重量基準）以下の量、で用いることができる。これら共単量体の種類および使用量は、この架橋アクリルゴムがガラス転移温度0℃以下という条件を具備すべきであるという観点から自ずから決まるということもできる。

【0021】（2）架橋構造の形成

成分（a）のアクリルゴムは、架橋構造を持つものである。架橋構造は、アクリル酸エステルと共重合しうるエチレン性不飽和結合を複数個、好ましくは2～3個、特に2個、持つ共単量体（以下、多官能性共単量体という）を共重合させて、アクリルゴムを製造時に既に架橋構造を持つものとして得ることによって導入することが代表的であるが、架橋構造を誘導しうる基ないし結合を持つ共単量体（以下、前駆体共単量体という）を共重合させて非架橋アクリルゴムを製造してから、当該基ない

し結合に着目して架橋構造を形成させることによって導入しても良い。

【0022】このような多官能性共単量体の具体例としては、(イ) 芳香族単量体、例えばジビニルベンゼン、ジビニルトルエン、(ロ) ジオール類のジアクリル酸あるいはジメタクリル酸エステル(混合エステルを包含する)、例えば該ジオールが、炭素数 2~10、好ましくは 2~8、のアルキレングリコール(シクロアルキレンを包含する)または炭素数 2~4、好ましくは 2~3、のアルキレングリコールのオリゴマー、好ましくはテトラアルキレングリコールまで、具体的にはエチレングリコール、ジエチレングリコール、テトラエチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、プロピレングリコール、1,4-シクロヘキサジオール、1,4-ジメチロールシクロヘキサンなどであるもの、(ハ) 複数個のエチレン性不飽和結合の少なくとも一方がアリル基であるもの、例えばアクリル酸アリル、メタクリル酸アリル、およびジカルボン酸のジアリルエステル、例えばマレイン酸、フマル酸、フタル酸、アジピン酸およびコハク酸、などのアリルエステル、(ニ) 上記の二官能性モノマーの三官能性以上の類似体、例えば、トリビニルトルエン、トリオールのトリアクリル酸あるいはトリメタクリル酸エステル(該トリオールの例としては、グリセリン、トリメチロールプロパンなどを挙げることができる。)、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルトリメリテートなどのトリカルボン酸のトリアリルエステルなどの三官能性共単量体、あるいは、テトラメチロールメタンなどのテトラオールのテトラアクリル酸あるいはテトラメタクリル酸エステル、ピロメリット酸テトラアリルなどのテトラカルボン酸のテトラアリルエステルなどの四官能性共単量体、あるいは、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートなどの六官能性共単量体などを挙げることができる。これら多官能性共単量体のなかでは二官能性共単量体および三官能性共単量体がゲル分率より好ましい。これらの多官能性共単量体は、各群内および(または)群間で、2種以上併用してもよい。

【0023】アクリルゴムを非架橋物として得てから、事後的に架橋構造を導入するための共単量体、すなわち前駆体共単量体としては、架橋剤と反応しうる活性基を持つ単量体を使用架橋剤との組み合わせに応じて任意に選択することができる。

【0024】そのような前駆体共単量体の具体例を挙げれば、(イ) 共役ジエン、例えば C₄ ~ C₆ 共役ジエン、具体的にはブタジエンおよびイソプレン、(ロ) 非共役ジエン、例えば C₆ ~ C₁₀ 非共役ジエン、具体的には α 、 ω -ヘキサジエンおよびエチリデンノルボルネン、(ハ) ハロゲン含有オレフィン、例えばクロロメチルスチレン、(ニ) 加水分解性シリル基含有モノマー、

例えばビニルトリ低級(特に C₁ ~ C₄) トルアルコキシシラン、その他がある。

【0025】上記の(イ) および(ロ) は、アクリルゴム中でその遊離のエチレン性不飽和結合を利用して、過酸化物、イオウその他によって、アクリルゴム中に架橋構造を導入することができ、(ハ) はそのハロゲン原子に着目して架橋剤としてアミン例えばアンモニアまたは 1 級アミンあるいは 1~2 級アミノ基の複数個からなるポリアミンを架橋剤として、脱ハロゲン化水素反応によって架橋構造を形成させることができ、(ニ) のモノマーは水との反応(必要に応じてシラノール縮合触媒使用)によって架橋構造を形成させることができる。

【0026】(3) 単量体組成比

成分(a)の架橋アクリルゴムは、そのゲル分率が適当な範囲にあることが好ましく、従ってこの観点から架橋構造導入用単量体の共重合量が定まるといえることができる。

【0027】従って、架橋構造導入用単量体の使用量は、アクリル酸エステル 100重量部に対して一般に 0.01~20重量部、好ましくは 0.1~10重量部、の範囲である。この使用量によって架橋アクリルゴムラテックスのゲル分率を調節して、熱可塑性エラストマーのゴム弾性を調節することができる。多官能性モノマーの量が 0.01 重量部未満ではゲル分率を 70%以上にするのが困難であり、また 20重量部を越えると生成重合体のゴム弾性が乏しくなったり、熱可塑性エラストマーの成形性が著しく低下する、などの問題が生じるので好ましくない。

【0028】

2) メタクリル酸エステル-マレイミド類共重合体
本発明での成分(a)のもう一つの必須成分は、メタクリル酸エステルとマレイミド類との共重合体であり、主としてこの成分によって本発明による熱可塑性エラストマー組成物に樹脂としての特性を与えるべく、この共重合体はガラス転移温度が 110℃以上、好ましくは 130℃以上、さらに好ましくは 140℃以上(上限は 250℃程度)、のものである。

【0029】成分(a)中では、メタクリル酸エステル-マレイミド類共重合体は主要なハードセグメントを形成して、成分(a)に十分な耐熱性および耐油性を付与している。

【0030】(1) メタクリル酸エステル

本発明に用いるメタクリル酸エステルは、メタクリル酸と炭素数が 1~16、好ましくは 1~10、のアルカノール成分とのエステルから選択したものが耐熱性が良く好ましい。「アルカノール」の定義は、架橋アクリルゴムについて前記したものと同一である。

【0031】このようなメタクリル酸エステルの好ましい具体例としては、C₁ ~ C₁₀のモノアルカノールとのエステル、例えばメタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸イソボルニル、メタクリル酸シクロ

ヘキシル、メタクリル酸フェネチル、メタクリル酸ボルニル、メタクリル酸アダマンチルおよびメタクリル酸メンチル、などを挙げることができる。

【0032】これらの中では、メタクリル酸メチルおよびメタクリル酸イソボルニルが好ましく、特にメタクリル酸メチルが好ましい。これらは、単独で用いても、2種以上併用してもよい。

【0033】(2) マレイミド類

本発明でメタクリル酸エステルとの共重合体を形成する「マレイミド類」は、マレイミドおよびそのN-置換体を意味する。ここで、N-置換基は、例えば、(イ)脂肪族炭化水素、好ましくは低級アルキル基、(ロ)芳香族炭化水素、好ましくはフェニル基または低級アルキルおよび(または)ハロゲンおよび(または)カルボキシ置換フェニル基、(ハ)脂環族炭化水素、好ましくはシクロヘキシル基、(ニ)その他、である。

【0034】このようなマレイミド類の具体例としては、マレイミド、N-メチルマレイミド、N-フェニルマレイミド、N-(2-メチルフェニル)マレイミド、N-(2-クロロフェニル)マレイミド、N-(2,6-ジメチルフェニル)マレイミド、N-(2,6-ジエチルフェニル)マレイミド、N-(4-ヒドロキシフェニル)マレイミド、N-(4-カルボキシフェニル)マレイミド、N-シクロヘキシルマレイミドなどを挙げることができる。これらマレイミド類の中ではN-フェニルマレイミドおよびN-シクロヘキシルマレイミドが好ましく、特にN-シクロヘキシルマレイミドが好ましい。これらは、単独で用いても、2種以上併用してもよい。

【0035】(3) 単量体組成比

成分(a)のメタクリル酸エステル-マレイミド類共重合体は、両必須二成分の寄与が有意である限り、その量比は任意である。

【0036】しかし、好ましい量比は、この共重合体が所定のガラス転移温度をもつものであるようにとの観点から定まるといふべきであり、そしてそれは両単量体の合計を基準としてメタクリル酸エステルが90～5重量%、好ましくは80～20重量%、であり、従ってマレイミド類が10～95重量%、好ましくは20～80重量%、である。

【0037】メタクリル酸エステル-マレイミド類共重合体中のマレイミド類単位の含有量を増すほど、ガラス転移温度が上昇する。従って、マレイミド類が上記範囲未満では共重合体のガラス転移温度および耐熱性の向上効果がなく、一方、上記範囲を越えると成形性が著しく悪化するので好ましくない。

【0038】(4) 任意共単量体

本発明でのメタクリル酸エステル-マレイミド類共重合体も、両必須単量体成分の寄与が不当に損なわれない限り、少量の共単量体を共重合させたものであってもよい。

【0039】その場合の共単量体としては、成分(a)としての架橋アクリルゴムについて前記した各種の単量体(架橋アクリルゴム形成単量体を包含する)、例えば、アクリル酸エステル、スチレン、メタクリル酸、アクリロニトリルなどがあって、共重合体重量基準で20重量%までの量で共重合させることができる。

【0040】3) 成分(a)の組成

成分(a)は、その必須二成分を下記の比率で含んでなる(比率は両成分の合計を100重量部とする)

架橋アクリルゴム

55～97重量部

好ましくは 55～95重量部

特に好ましくは 60～90重量部

メタクリル酸エステル-マレイミド類共重合体

45～3重量部

好ましくは 45～5重量部

特に好ましくは 40～10重量部

【0041】架橋アクリルゴムが55重量部未満では成分(a)に熱可塑性エラストマーとして求められる柔軟性が乏しくなり、一方、97重量部を越えるとそれ自身、ひいては成分(b)とのブレンドの成形性が著しく悪化するので好ましくない。

【0042】なお、成分(a)は架橋アクリルゴムとメタクリル酸エステル-マレイミド類共重合体を含んでなるものであるところ、成分(a)はこれら必須二成分を別途製造してブレンドして得る場合の外に、本発明は一方の成分、例えば(好ましくは)メタクリル酸エステル-マレイミド類共重合体、を他方の成分、従って架橋アクリルゴムの存在下に製造することによって「その場で(in situ)」形成させたものを包含するものである(詳細後記)。この後者の場合は、当該成分の製造に際して所謂グラフト共重合条件が現出するので、上記の好ましい例ではメタクリル酸エステルおよび(または)マレイミド類の一部が架橋アクリルゴムとグラフト結合する可能性がある。本発明での成分(a)は、このような「化学的」なブレンドをも包含するものであり、また事実このようなグラフト重合物が適量(例えば、成分(a)全量を基準として20重量%程度まで)含まれているものの方が良好な物性を示すことが多い。

【0043】

【11】成分(a)／熱可塑性エラストマーの製造

成分(a)を構成する必須二成分は、それ自体は重合体であるので、その製造はそれ自体周知の合目的な任意の方法によって実施すればよい。

【0044】従って、その詳細に関しては成書等に譲り、本発明に関して好ましい態様についてのみ記述することが許容されるであろう。

【0045】1) 製造工程概要

(1) 単量体／重合法

重合に供する単量体は、当然のことながら、成分(a)

の各必須二成分について前記した単量体である。

【0046】成分(a)を構成する必須二成分はエチレン性不飽和単量体の重合に慣用される任意の重合法によって製造することができる。

【0047】そのような重合法には、塊状重合法、懸濁重合法および乳化重合法ならびにそれらの組み合わせがありうるが、実施容易であるのは乳化重合法である。

【0048】(2) 開始剤

本発明の成分(a)の熱可塑性エラストマーの必須二成分は、エチレン性不飽和単量体の重合体であるから、両成分はこの種の単量体の重合に慣用される任意の方法によって製造することができる。

【0049】代表的な重合態様は、ラジカル重合である。

【0050】これら二成分の製造に用いる開始剤は、通常のラジカル重合に用いられる水溶性あるいは油溶性のラジカル開始剤でよい。(イ)無機過酸化物、たとえば過酸化水素、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウムおよび過硫酸アンモニウムなど、

【0051】(ロ)有機過酸化物、たとえば過酸化ベンゾイル、*t*-ブチルヒドロペルオキシドおよびクメンヒドロペルオキシドなど、(ハ)アゾ化合物、たとえばアゾビスイソブチロニトリルおよびジメチルアゾビスイソブチロニトリルなど、および(ニ)前記の過酸化物、あるいはアゾ化合物並びに第二鉄塩などの酸化性物質と、アンモニア、アミン類、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート、ナトリウムヒドロサルファイト、亜硫酸水素ナトリウム、アスコルビン酸などの還元性物質とを組み合わせた、いわゆるレドックス開始剤、などを挙げることができる。これらの開始剤のうち、有機過酸化物とアゾ化合物は油溶性である。好ましい開始剤の例としては、過酸化ベンゾイル、過硫酸カリウムなどの過酸化物や、過硫酸カリウムまたは過酸化ベンゾイルとナトリウムヒドロサルファイト、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレートあるいは亜硫酸水素ナトリウムとの組み合わせからなるレドックス開始剤などを挙げることができる。

【0052】(2) 連鎖移動剤

本発明に用いる成分(a)を構成する二成分の製造では、生成熱可塑性エラストマーの成形性、熱安定性などの向上の為に、連鎖移動剤を用いることがある。

【0053】このような連鎖移動剤としては、(イ)ベンジル位水素含有化合物、たとえばジフェニルメタンおよびトリフェニルメタンなど、(ロ) α -メチルスチレンダイマー、(ハ)ハロゲン化炭化水素、たとえばクロロホルム、四塩化炭素および四臭化炭素など、(ニ)ケトン類、たとえばアセトン、メチルエチルケトンおよびシクロヘキサノン、(ホ)カルボン酸類、たとえば酢酸、(ヘ)エステル類、たとえば酢酸エチル、(ト)カルボン酸アミド類、たとえばジメチルアセトアミドおよ

びジメチルホルムアミドなど、(チ)メルカプタン類、たとえば*n*-ブチルメルカプタン、*n*-デシルメルカプタン、*n*-ドデシルメルカプタン、*t*-ドデシルメルカプタン、ヒドロキシエチルメルカプタン、チオグリコール酸など、を挙げることができる。これらの中で好ましいのはモノマー転化率に影響が少なく、成形性の向上効果の大きい、メルカプタン類および α -メチルスチレンダイマーである。これらの連鎖移動剤は、2種以上併用することも勿論可能である。

【0054】2) 架橋アクリルゴムラテックスの形成
(1) 工程概要

アクリルゴムラテックスの生成と該ラテックス中のアクリルゴムの架橋が一つの工程でできるという点で好ましい方法は、多官能性モノマーおよびアクリル酸エステルや、必要に応じて連鎖移動剤の共存下に、水を媒質とする乳化重合によって、例えば 0~100℃の温度で重合させて、架橋アクリルゴムラテックスを生成させることとなる。本発明では、この工程を開始剤の量および(または)種類に関して複数回添加することからなる多段重合によって実施することが特に好ましい。

【0055】この多段重合では、多官能性モノマーの存在下でのアクリル酸エステルの重合は、第一の開始剤(以下、「開始剤1」という)添加によって開始する。そして、この第1工程では、全モノマーの転化率が所定の数値に達した後、開始剤1添加に係る開始剤と同じ開始剤または異なる開始剤を追加することからなる第二の開始剤(以下、「開始剤2」という)添加を行って、重合を継続させる。一方、単量体は個々に、あるいは混合物として、一時にあるいは少量ずつ連続的(間欠的を包含する)に、重合系に添加することができるが、一般に連続添加が反応熱の制御がしやすく、好ましい。

【0056】(2) 方法(手順)

開始剤1を重合開始時に一括して、あるいは連続的に、特に単量体混合物の連続添加に合わせて連続的に、重合系内へ供給する。本発明での好ましい態様である開始剤使用に關しての多段重合では、全アクリル酸エステルの転化率(事実上、多官能性共重合体をも含めた全単量体の転化率)が90%以上、好ましくは95%以上、に達した時点で、開始剤2を一括して、あるいは、好ましくは2回以上に分けて、所定量反応系内に追加する。このような特定の多段重合によれば、架橋アクリルゴムの、ひいては成分(a)の、さらには本発明による熱可塑性エラストマー組成物の、圧縮永久歪特性改良をもたらすことができる。

【0057】開始剤1と開始剤2は同種でもよく、異種でもよいが、好ましくは、圧縮永久歪の改良効果の点から開始剤1が水溶性ラジカル開始剤で開始剤2が油溶性のラジカル開始剤である。

【0058】(3) 量比

両単量体の使用量は共重合体中の単量体組成比が実現さ

れるよう適宜設定すればよい。単量体転化率ないし重合率が 100% でなければ単量体の仕込比は生成共重合体中の単量体比と同じにはならないが、単量体転化率を比較的高く設定する多段重合法ではその差は無視できることがふつうであり、仮に無視できないとしても簡単な予備重合によって所期共重合体組成比を与える単量体仕込比を知ることができる。

【0059】開始剤 1 の使用量は、アクリル酸エステル 100 重量部に対して一般に 0.001~5 重量部、好ましくは 0.005~1 重量部、である。0.001 重量部以下では、モノマーの転化率を所定の数値にするのが困難であり、また 5 重量部を越えると生成重合体の分子量が小さくなったり、ラテックスが不安定となるなどの問題が生じるので好ましくない。

【0060】開始剤 2 の使用量はアクリル酸エステル 100 重量部に対して、通常 0.005~5 重量部、好ましくは 0.01~1 重量部、である。開始剤 2 は全モノマーの転化率見合いで一括添加してもよいが、少なくとも 2 回以上に分けて供給するのが好ましい。

【0061】連鎖移動剤を使用する場合には、アクリル酸エステル 100 重量部に対して通常 0.001~10 重量部、好ましくは 0.01~5 重量部、である。0.001 重量部未満では連鎖移動剤を使用することによる成形性向上効果が得られず、10 重量部を越えると生成熱可塑性エラストマーのゴム弾性が乏しくなるため、好ましくない。

【0062】乳化重合系を形成する諸資材は、アクリル酸エステル 100 重量部に対して、水 50~500 重量部、ラテックスの安定性より好ましくは 100~300 重量部、高級アルキル硫酸ナトリウム、高級アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウムなど公知の乳化剤 0.1~20 重量部、ラテックスの安定性より好ましくは 0.5~10 重量部、硫酸ナトリウムなどの助剤 0~5 重量部、などである。

【0063】(4) 重合条件
重合温度は、通常 0~100℃、好ましくは 5~95℃、特に好ましくは 10~90℃、である。

【0064】重合時間は重合温度が制御でき、所定の単量体の転化率が達成されるかぎり特に制限は無く、通常 1~24 時間、好ましくは 2~12 時間程度、である。この重合時間はモノマー混合物の添加速度および(または)開始剤の追加回数あるいは重合温度によって調節することができる。

【0065】

3) メタクリル酸エステルとマレイミド類との共重合 (1) 工程概要

この工程はメタクリル酸エステルとマレイミド類の共重合体を製造するためのものであるが、本発明の好ましい態様によれば、上記の工程で得られた架橋アクリルゴムラテックスにメタクリル酸エステルとマレイミド類および必要に応じて他の共重合し得る単量体および(または)連鎖移動剤を添加して、メタクリル酸エステルとマ

レイミド類の共重合体を生成させて、本発明に用いる成分(a)の熱可塑性エラストマーを「その場で(in situ)」製造する。

【0066】この工程の開始は、前記のアクリル酸エステルの重合工程において、未反応アクリル酸エステル(事実上、多官能性共単量体をも含めた全単量体の未反応物)が通常 10 重量%以下、好ましくは 5 重量%以下、特に好ましくは 1 重量%以下、になった時点が適当である。

【0067】(2) 量比

この好ましい態様でのこの工程では、メタクリル酸エステルとマレイミド類および必要に応じて前記連鎖移動剤を、メタクリル酸エステルとマレイミド類の合計量 100 重量部およびそれに対して 0.001~10 重量部、好ましくは 0.01~5 重量部、を加えてさらに重合を続ける。

【0068】ここで、メタクリル酸エステルとマレイミド類との量比は、生成する共重合体のガラス転移温度が 110℃以上、好ましくは 130℃以上、特に好ましくは 140℃以上、となるように、換言すれば、生成共重合体組成が、メタクリル酸エステルが 90~5 重量%、好ましくは 80~20 重量%、であり、マレイミド類が 10~95 重量%、好ましくは 20~80 重量%、となるように定める。仕込単量体比と生成共重合体組成比との間に生じることあるべき不一致については、架橋アクリルゴムについて前記したところを参照されたい。

【0069】この工程(第 2 工程)では架橋アクリルゴム製造工程の継続として、すなわち単に第 2 工程用単量体などを添加することによって、実施することができるが、必要に応じて水、乳化剤、ラジカル重合開始剤などを追加してもよい。また、メタクリル酸エステル、マレイミド類、乳化剤、ラジカル重合開始剤、連鎖移動剤ならびに水は一括供給してもよいし、分割あるいは連続して供給してもよい。好ましい方法は、メタクリル酸エステルとマレイミド類および連鎖移動剤からなる混合物と、ラジカル重合開始剤とを、一括供給する方法である。

【0070】(3) 重合条件

第 2 工程の重合温度は通常 30~120℃、好ましくは 60~100℃、である。重合温度が 30℃以下では重合時間が長くなり過ぎ、120℃以上では生成ポリマーの強度が小さくなり、いずれも好ましくない。重合時間は、通常 1~24 時間、モノマー反応率から好ましくは 3~10 時間、である。

【0071】[111] 成分(b)ノ熱可塑性ポリウレタンエラストマー

熱可塑性ポリウレタンエラストマーは公知の素材であり、本発明での成分(b)として、本発明の趣旨の範囲内で任意のものが使用できる。

【0072】熱可塑性ポリウレタンエラストマーは、一般に、ジオールとジイソシアネートとの重付加体に対応

する構造、すなわち下式で表される構造、を有する。



【0073】ジオール($HO-R^1-OH$)はこのポリウレタンにエラストマーとしての性質を付与すべきソフトセグメントとして作用するものであるから、比較的鎖長の長いもの、すなわち重合体状であり、具体的には

(イ) ポリエステル、例えばアジピン酸とエチレングリコールとから得られるアジピン酸エステルポリオール、およびカプロラク톤を開環重合させて得られるポリラクトンエステルポリオール、(ロ) ポリエーテル、例えばテトラヒドロフランを開環重合させて得られるポリテトラメチレングリコール、(ハ) ポリカーボネート、例えばテトラヒドロフランの開環重合によって得られるポリテトラメチレンエーテルのポリカーボネート、その他がある。

【0074】ジオールはソフトセグメントとして挙動するものであるところより、 $-R^1-$ は結晶性の低いもの、特に脂肪族のもの、が好ましく、また、 $-R^1-$ が可撓性のあるものであるべく、その長さが比較的長いもの、すなわち分子量が200~20,000程度のもの、が好ましい。

【0075】一方、これらのジオールを結合して鎖長を延長させるべきジイソシアネート($OCN R^2 NCO$)には、 $-R^2-$ が脂肪族のもの、例えばヘキサメチレンジイソシアネート、芳香族のもの、例えばメタフェニレンジイソシアネートなど、がある。

【0076】[IV] 熱可塑性エラストマー組成物

1) 組成比

本発明による熱可塑性エラストマー組成物は、成分

(a) および成分 (b) を下記の比率で含んでなる(比率は両成分の合計を100重量部とする)。

成分 (a) 10~90重量部

好ましくは 30~70重量部

成分 (b) 90~10重量部

好ましくは 70~30重量部

【0077】成分 (a) が10重量部未満であると、耐熱性および圧縮永久歪が不十分になりやすく、また成分

(b) が10重量部未満であると引張強度および(または)引張伸び、ならびに耐寒性が不十分になりやすいので、成分 (a) および成分 (b) は、いずれも10重量部以上配合されていることが必要である。

【0078】一般的に好ましいのは、成分 (a) が30~70重量部、かつ成分 (b) が70~30重量部、の範囲であり、この範囲内では特に双方の長所を兼ね備えた組成物を得ることができる。

【0079】なお、成分 (a) の特徴である耐熱性および圧縮永久歪が高度に必要とされる場合には成分 (b) を10~30重量部の範囲で配合することが好ましく、また、成分 (b) の特徴である引張強度および(または)引張伸び、ならびに耐寒性が高度に必要とされる場合

は、成分 (a) を10~30重量部の範囲で配合することが好ましい。

【0080】2) 任意成分

本発明による熱可塑性エラストマー組成物は成分 (a) および成分 (b) を含んでなるものであるが、それが熱可塑性エラストマーであることに相当して、この種の組成物に慣用されている各種の補助ないし付加的成分を、本発明の効果を損なわない範囲、一般に50重量% (組成物全量基準) 未満、好ましくは30重量%以下、の範囲で、さらに含んでいてもよい。

【0081】このような付加的成分の具体例としては、

(イ) 極性の大きい樹脂、たとえばポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリオキシメチレン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、アクリル樹脂、ABS樹脂、スチレン・マレイミド樹脂など、(ロ) 無機フィラー、具体的には、シリカ、アルミナ、チタニア、酸化亜鉛、酸化マグネシウムなどの金属酸化物、カオリン、マイカ、タルク、石綿、ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウムなどのケイ酸塩、および炭酸カルシウム、(ハ) 各種ウィスカー、たとえばチタン酸カリウム、炭化ホウ素など、

(ニ) 各種顔料ないし着色剤、たとえばカーボンブラックなど、(ホ) 酸化ないしは劣化防止剤、(ヘ) 可塑剤、たとえば(i) リン酸エステル類、具体的にはリン酸トリブチル、リン酸トリフェニルなど、(ii) フタル酸エステル類、具体的にはフタル酸ジメチル、フタル酸ジ-n-オクチルなど、(iii) 脂肪酸エステル類、具体的にはオレイン酸ブチル、アジピン酸ジオクチルなど、(iv) エポキシ基を含むエステル類、具体的にはアルキルエポキシステアレート、エポキシ化大豆油など、(v) 2価アルコールエステル類、具体的にはジエチレングリコールジベンゾエート、トリエチレングリコール-2-エチルブチラートなど、(vi) ポリオールエステル類、および(vii) ポリエステル類、などを挙げることができる。

【0082】3) 組成物の形成

前記の成分 (a) および成分 (b)、必要に応じてその他の成分、を熔融混合することによって、本発明の熱可塑性エラストマー組成物が製造される。

【0083】混合方法は、特に制限されず、一般の熱可塑性エラストマーの製造に使用される、従来のいかなる方法も使用することができる。具体的には、ブラベンダープラストグラフ、一軸あるいは二軸押出機、強力スクリュウ型混練機、バンバリーミキサー、ニーダーおよびロールなどによる混合が挙げられる。

【0084】成分 (a) と成分 (b) を熔融混合する温度は、任意に選ぶことができるが、一般に150~250℃、好ましくは170~230℃、の範囲で熔融混合される。あまり温度が高いと熱分解などの問題が起こりやすく、低すぎると熔融に時間がかかり行程にとって不利になることがある。

【0085】〔V〕本発明による熱可塑性エラストマー組成物の用途分野

本発明によって製造した熱可塑性エラストマー組成物は、耐熱性および耐油性、さらには機械的強度および耐寒性に優れているので、高温でしかも油脂類と接触するおそれのあるところに従来使用されてきた加硫ゴム製品あるいは他の材料の代替品として、比較的硬い性質を示す領域から、柔らかい性質を示す加硫ゴムの領域まで、広範囲に使用することができる。具体的には、押出成形品、ブロー成形品、または射出成形品などの各種成形品の形態であり、例えば、ラックアンドピニオンブーツなどのブーツ類、シール材、またはホース・チューブ類などの自動車の耐熱・耐油・耐寒性機能部品、各種耐熱・耐油・耐寒性ケーブル被覆材および光ケーブル被覆材などを挙げることができる。

【0086】

【実施例】以下の実施例および比較例は、本発明をさらに具体的に説明するためのものである。

【0087】なお、これら実施例および比較例中の「部」は重量部を意味する。

【0088】1) ゲル分率および各物性値の測定方法は次の通りである。

(1) ゲル分率

第1工程の生成物であるアクリルゴム約1グラム(精秤値をAグラムとする)にメチルエチルケトン 300mlを加え、メチルエチルケトンの沸点において3時間加熱攪拌した後、遠心分離機を用いて不溶部を分離、乾燥する。この不溶部の乾燥重量をBグラムとすれば、ゲル分率は
ゲル分率(%) = $(B/A) \times 100$
として算出した。

【0089】(2) モノマー混合物の転化率

モノマー混合物の転化率は、ガスクロマトグラフィー(島津GC-14A型)を用いて測定した。

【0090】(3) ガラス転移温度

粘弾性測定法により測定した。すなわち、レオメトリックス社製メカニカルスペクトロメーターRMS605型機を用い、周波数 1Hz (2π rad/sec)、昇温速度 1°C/minにて測定した $\tan \delta$ のピーク温度をガラス転移温度とした。

【0091】(4) 物性測定用テストピースの成形
神藤金属工業所製F-37プレス成形機を用いて、200°C、150kg/cm² (G) でプレスシート(18cm×18cm×2mm)を成形し、JIS-K6301に従って、打ち抜き型で、ダンベルおよびリング状テストピースを作成した。

【0092】(5) 硬度

JIS-K6301-A 法に従って測定した。

【0093】(6) 圧縮永久歪

JIS-K6301に従い、100°Cで22時間後の残留歪を測定した。これはゴム弾性の指標であり、数値が小さいほどゴム弾性が優れている。

【0094】(7) 引張強度および伸び

JIS-K6301に従って測定した。

【0095】(8) 耐油性

JIS-K6301に従い、JIS-No. 3油に125°Cで72時間浸漬したときの体積膨潤率(ΔV)を測定した。

【0096】(9) 耐ガソリン性

JIS-K6301に従い、ガソリンに室温で72時間浸漬したときの体積膨潤率(ΔV)を測定した。

【0097】(10) 耐熱性

タバイエスペック社製ギヤーオープンを用い、200時間一定温度に保った後、JIS-K6301に従って測定した引張強度および伸びが、原点(0時間)に対して80%以上保持される温度を耐熱性を示す指標とした。

【0098】(11) 耐寒性

JIS-K6301に従い、低温衝撃ぜい化温度を測定し、耐寒性を示す指標とした。

【0099】2) 各成分の製造

実施例および比較例で使用した各成分は、次の通りに製造した。

【0100】成分(a): A-1の製造

(1) 第1工程/架橋アクリルゴムラテックスの製造
イオン交換水 140部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 1.4部、ナフタレンスルホン酸ナトリウムホルマリン縮合体 0.7部、および硫酸ナトリウム0.21部を、温度計と還流冷却器を備え、窒素置換した反応器に順次加え、室温下で攪拌して十分に溶解させた。

【0101】この系にアクリル酸ブチル(BA) 35部、アクリル酸2-メトキシエチル(MEA) 35部、エチレングリコールジメタクリレート(EGDM) 3.0部、およびアリルメタクリレート(AMA) 0.3部、からなる混合液(以下、単に「アクリレート混合物」と呼ぶ。)の1/10の量を室温で攪拌しながら加えて乳化させた。

【0102】次いで、上記反応器に開始剤1として過硫酸カリウム(KPS) 0.14部を一括添加し、80°Cまで加熱して、重合を開始させた。

【0103】上記乳化液に残りのアクリレート混合物を2時間かけて連続的に供給した。この時、反応系を攪拌しながら80°Cに保った。上記アクリレート混合物の供給が終了してから1時間後にアクリレート混合物の転化率が92%になったので、開始剤2として過硫酸ベンゾイル 0.14部を反応系に追加して、反応系温度を80°Cに保ちながら反応を継続させた。

【0104】次いで、上記アクリレート混合物の供給が終了してから3時間経過した時点(アクリレート混合物転化率98%)で開始剤2の過硫酸ベンゾイル0.14部をさらに反応系に追加し、反応系内の温度を80°Cに保ちながらさらに5時間反応を続けた。

【0105】その後、反応系内の温度を室温まで冷却して、反応を終了させた。凝集物がほとんど無い、安定な架橋アクリルゴムのラテックスを得た。

【0106】得られた上記架橋アクリルゴムのラテック

スをガスクロマトグラフィーで分析したところ、モノマー混合物の転化率はほぼ 100%であった。また、生成物のゲル分率は99.8%であった。

【0107】(2) 第2工程／メタクリル酸エステルとマレイミド類との共重合体の製造

第1工程の反応で製造した架橋アクリルゴムラテックスを80℃に昇温し、攪拌しながらメタクリル酸メチル(MMA) 21部、N-シクロヘキシルマレイミド(CHMI) 9部、および過硫酸カリウム 0.1部を一括添加して、架橋アクリルゴムラテックスの存在下に MMAとCHMIとの共重合(第2工程)を80℃で 8時間行った。

【0108】上記第2工程のモノマー混合物の転化率は約 100%であった。得られた反応物を20℃に冷却し、攪拌されている 1.5%塩化カルシウム水溶液中に滴下して反応生成物を塩析させた。凝集した生成物を濾過、水洗し、さらにメタノールで洗浄後、75℃で真空乾燥して、成分(a)(A-1)を得た。

【0109】この乾燥した生成物に酸化防止剤としての「イルガノックス1010」(チバガイギー社製商品名) 0.1部を加え、二軸混練機を用いて 180℃/50 rpmで 5分間混練した後、プレス成形して、物性を測定した。

【0110】得られた結果は、表1に示す通りであった。またガラス転移温度 T_g は低温側が-30℃、高温側が145℃であった。

【0111】成分(a): A-2の製造

A-1製造の第1工程の架橋アクリルゴムの製造において、アクリル酸ブチル(BA)、アクリル酸2-メトキシエチル(MEA)、エチレングリコールジメタクリレート(EGDM)およびアリルメタクリレート(AMA)の量を、それぞれ41.2部、41.2部、3.3部および0.35部に変えて、また追加する開始剤2の追加時期をそれぞれアクリレート混合物の転化率が97%および99%になった時点の2回にした以外はA-1と同じ方法で重合反応を行って、成分

(a)(A-2)を得た。得られたA-2について、A-1と同じ方法で物性を測定した。

【0112】得られた結果は、表1に示す通りであった。第1工程のモノマー混合物の転化率およびゲル分率はほぼ 100%であった。また、得られた熱可塑性エラストマーの T_g は低温側が-35℃、高温側が142℃であった。

【0113】成分(a): A-3の製造

A-1の製造の第1工程において、モノマー混合物の転化率が99%になったときに開始剤2を0.20部、1回だけ追加し、また第2工程でN-シクロヘキシルマレイミドの代わりにN-フェニルマレイミド(PMI)を9部用いるほかはA-1と同じ方法で重合反応を行って、成分(a): A-3を得た。得られたA-3について、A-1と同じ方法で物性を測定した。

【0114】得られた結果は、表1に示す通りであった。第1工程の単量体転化率およびゲル分率はほぼ 100

%であった。また、得られた熱可塑性エラストマーの T_g は低温側が-30℃、高温側が150℃であった。

【0115】成分(a): A-4の製造

(1) 第1工程／架橋アクリルゴムラテックスの製造
イオン交換水 120部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 1.2部、ナフタレンスルホン酸ナトリウムホルマリン縮合体 0.6部、および硫酸ナトリウム0.18部を温度計と還流冷却器を備え、窒素置換した反応器に順次加え、室温下で攪拌して十分に溶解させた。

【0116】この系にアクリル酸エチル(EA) 60部、エチレングリコールジメタクリレート(EGDM) 2.6部、およびアリルメタクリレート(AMA) 0.26部、からなるアクリレート混合物の1/10の量を室温で攪拌しながら加えて乳化させた。

【0117】系を20℃に冷却してエチレンジアミン四酢酸・四ナトリウム塩 0.012部、エチレンジアミン四酢酸・鉄塩0.0003部およびナトリウムヒドロサルファイト($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) 0.054部を加えた。

【0118】次いで、系を20℃に保ちながら、アクリレート混合物の残りと、過硫酸カリウム 0.027部をイオン交換水20部に溶かした水溶液を別個の供給ラインから2時間にわたって連続的に供給した。

【0119】供給終了後4時間後にナトリウムヒドロサルファイト0.0054gを追加し、さらに20℃で2時間反応を続けたのち系の温度を80℃に昇温した。

【0120】アクリレート混合物の転化率が98%になった時点で、過酸化ベンゾイル0.14部を加え、80℃でさらに3時間反応を続けて、架橋アクリルゴムラテックスを得た。

【0121】モノマー混合物の転化率はほぼ 100%であった。またゲル分率も 100%であった。

【0122】(2) 第2工程／メタクリル酸メチルとN-シクロヘキシルマレイミドとの共重合体の製造
第1工程で製造した架橋アクリルゴムラテックスを用い、メタクリル酸メチル(MMA) 20部およびN-シクロヘキシルマレイミド(CHMI) 20部を用いるほかは、A-1の第2工程と同じ方法で成分(a)(A-4)を得た。得られたA-4について、A-1と同じ方法で物性を測定した。

【0123】得られた結果は、表1に示す通りであった。また、得られた熱可塑性エラストマーの T_g は低温側が-10℃、高温側が165℃であった。

【0124】

成分(b): 熱可塑性ポリウレタンエラストマー

熱可塑性ポリウレタンエラストマーとして、日本ミラクトン(株)製「E660」(アジピン酸系、以下、B-1という)と、同「E580」(カプロラクトン系、以下、B-2という)を使用した。

【0125】この、B-1およびB-2をプレス成形して物性を測定した。得られた結果は、表1に示す通りで

あった。

【0126】熱可塑性エラストマー組成物

上記成分 (a) および成分 (b) を表 1 に示す割合で配合し、酸化防止剤として「イルガノックス1010」を 0.1 部加えて二軸混練機を用いて、190℃/100rpmで 5分間

表 1

溶融混練したのちプレス成形して物性を測定した。得られた結果は表 1 に示す通りであった。

【0127】

【表 1】

			比 較 例						実 施 例			
			1	2	3	4	5	6	1	2	3	4
組 成 (重量部)	成分(a)	A-1	100						50	50		
		A-2		100							50	50
		A-3			100							
		A-4				100						
	成分(b)	B-1					100		50		50	
		B-2						100		50		50
	酸化防止剤		0.1	0.1	0.1	0.1			0.1	0.1	0.1	0.1
熱エ 可ラ 塑ス 性ト マ の物 性	硬度 (JIS A)		80	55	83	90	65	82	72	82	62	70
	圧縮永久歪(%)		60	35	61	67	88	84	78	75	65	60
	引張強度(kg/cm ²)		65	48	68	108	64	>390	60	145	55	105
	引張伸び (%)		180	200	185	155	630	>500	450	500	400	550
	耐油性(ΔV%)		20	23	18	10	8	12	17	21	19	25
	耐ガンリン性(ΔV%)		59	63	59	33	14	15	49	37	36	40
	耐熱性 (°C)		150	150	150	160	100	110	150	150	150	150
性	耐寒性 (°C)		-30	-35	-30	-10	<-50	<-60	-40	-35	-45	-40

【0128】

【表 2】

表 1 (続き)

			実 施 例									
			5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
組 成 (重加量)	成分(a)	A-1					75	25				
		A-2										
		A-3	50	50								
		A-4			50	50			75	75	25	25
	成分(b)	B-1	50		50		25	75	25		75	
		B-2		50		50				25		75
	酸化防止剤		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
熱エ 可 塑 性 マ ！ の物 性	硬度 (JIS A)		73	82	78	87	75	70	84	88	71	84
	圧縮永久歪(%)		77	72	80	75	70	82	74	72	85	80
	引張強度(kg/cm ²)		58	130	70	187	65	65	103	127	70	280
	引張伸び(%)		400	500	250	500	350	600	250	250	500	550
	耐油性(ΔV%)		15	20	18	12	18	10	10	10	8	12
	耐ガンリン性(ΔV%)		50	36	41	34	52	25	30	28	25	20
	耐熱性(°C)		150	150	150	150	150	130	160	160	130	130
	耐寒性(°C)		-40	-35	-25	-20	-35	-45	-20	-20	-45	-45

【0129】実験結果のまとめ

比較例と実施例との比較から、成分(a)と成分(b)を溶融混合することにより、成分(a)の優れた耐熱性および圧縮永久歪と、成分(b)の優れた引張強度および(または)引張伸びならびに耐寒性、とが両立した熱可塑性エラストマー組成物が得られることがわかる。特に、耐熱性においては、(b)成分を多量に配合した場合(実施例10および13)でも、成分(a)の優れた

レベルとほぼ同等のレベルが発現されていることは注目に値する。

【0130】

【発明の効果】本発明の組成物は、機械的強度、耐寒性および耐熱性に優れており、自動車部品あるいは電気電子部品などに有効であることは【発明の概要】の項に前記したところである。